

= US 6,486,096

(2)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 36 725 A 1

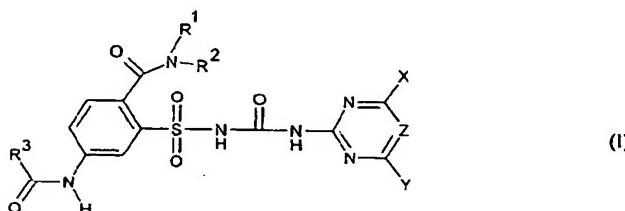
⑯ Int. Cl. 7:
A 01 N 43/54
A 01 N 43/66

⑯ Anmelder:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

⑯ Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Herbicide Mittel mit acylierten Aminophenylsulfonylharnstoffen
⑯ Herbizid-Kombinationen mit einem Gehalt an Komponenten (A) und (B) weisen synergistische herbizide Effekte auf:
(A) Ein oder mehrere Herbizide der Formel (I) oder deren Salze,



worin R¹, R², R³, X, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, und

- (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
(B1) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung,
(B2) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen überwiegend dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden und
(B3) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden für den Einsatz im nichtselektiven Bereich oder in spezifisch toleranten Kulturen besteht.

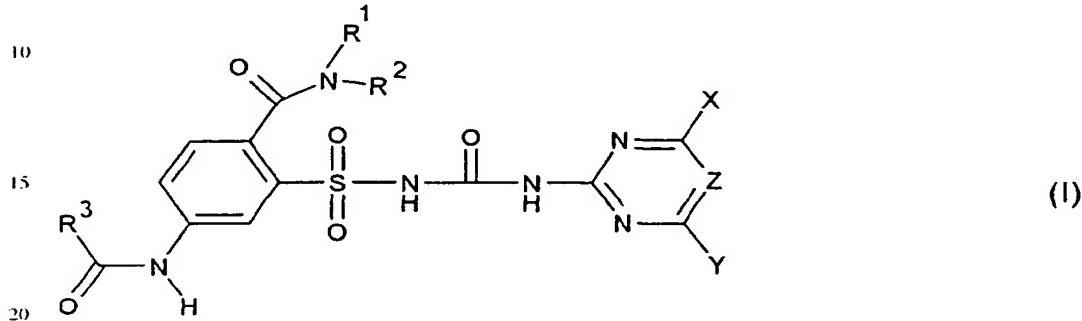
DE 198 36 725 A 1

DE 198 36 725 A 1

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen Schadpflanzen in Pflanzenkulturen eingesetzt werden können und als Herbizidwirkstoffe eine Kombination von mindestens zwei Herbiziden enthalten.

Aus der Druckschrift WO 95/M29899 sind acylierte Aminophenylsulfonylharnstoffe und deren Salze sowie deren Verwendung als Herbizide und/oder Pflanzenwachstumsregulatoren bekannt. Unter den genannten Verbindungen sind von besonderem Interesse die Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, worin



worin

R¹ Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl,
R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl,
R³ H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₂-C₄)Alkenoxy, (C₃-C₆)Cycloalkyl, wobei jeder der 5 letzten
25 genannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₄)Alkoxy und
(C₁-C₄)Alkylsulfonyl substituiert ist, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Cy-
clopentyl, Methoxy oder Ethoxy, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, insbesondere Wasserstoff,
einer der Reste X und Y Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, wobei jeder der drei letzten genannten
30 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio
substituiert ist,
und der andere der Reste X und Y (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder (C₁-C₄)Alkylthio, wobei jeder der drei letzten genannten
Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio
substituiert ist, insbesondere X und Y jeweils Methoxy, und
Z CH oder N, insbesondere CH bedeuten.

Die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen in den Pflanzenkulturen liegt auf einem hohen Niveau, hängt jedoch im allgemeinen der Aufwandmenge, der jeweiligen Zubereitungsform, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen oder dem Schadpflanzenspektrum, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen, die bei längerer Anwendung der Herbizide oder geographisch begrenzt auftreten können. Wirkungsverluste bei einzelnen Pflanzen lassen sich nur bedingt durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen, z. B. weil damit häufig die Selektivität der Herbizide verschlechtert wird oder eine Wirkungsverbesserung auch bei höherer Aufwandmenge nicht eintritt. Teilweise kann die Selektivität in Kulturen durch Zusatz von Safeners verbessert werden. Generell besteht jedoch immer Bedarf für Methoden, die Herbizidwirkung mit geringerer Aufwandmenge an Wirkstoffen zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs, sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids kann in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen bestehen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität in einer Coformulierung, Zersetzung eines Wirkstoffes bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzelapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der genannten Herbizide der Formel (I) oder deren Salzen in Kombination mit bestimmten strukturell anderen Herbiziden in besonders günstiger Weise zusammenwirken, wenn sie in Pflanzenkulturen eingesetzt werden, die für die selektive Anwendung der Herbizide, gegebenenfalls unter Zusatz von Safeners, geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung sind somit Herbizid-Kombinationen mit einem wirksamen Gehalt an Komponenten (A) und (B), wohei

- (A) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der oben genannten Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen, und
- (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
 - (B1) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung,
 - (B2) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen überwiegend dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden und (B3) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden für den Ein-

satz im nichtselektiven Bereich oder in spezifisch toleranten Kulturen bedeutet

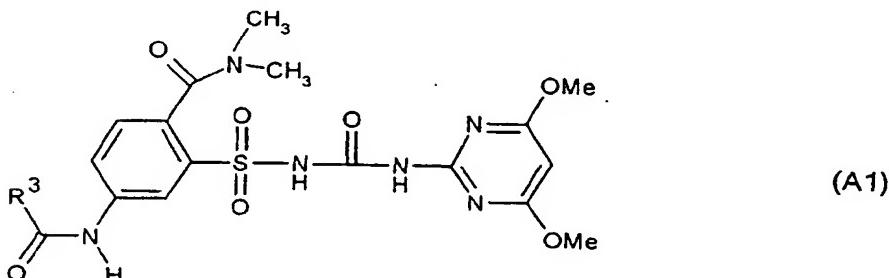
Die erfundungsgemäßen Herbizid-Kombinationen können weitere Komponenten enthalten, z. B. Pflanzenschutzmittelwirkstoffe anderer Art und/oder im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und/oder Formulierungshilfsmitteln, oder zusammen mit diesen eingesetzt werden.

Die synergistischen Wirkungen werden bei gemeinsamer Ausbringung der Wirkstoffe (A) und (B) beobachtet, können jedoch auch häufig auch bei zeitlich versetzter Anwendung (Splitting) festgestellt werden. Möglich ist auch die Anwendung der Herbizide oder der Herbizid-Kombinationen in mehreren Portionen (Sequenzanwendung), z. B. nach Anwendungen im Vorauflauf, gefolgt von Nachauflauf-Applikationen oder nach frühen Nachauflaufanwendungen, gefolgt von Applikationen im mittleren oder späten Nachauflauf. Bevorzugt ist dabei die gemeinsame oder die zeitnahe Anwendung der Wirkstoffe der jeweiligen Kombination.

Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduktion der Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe, eine höhere Wirkungsstärke bei gleicher Aufwandmenge, die Kontrolle bislang nicht erfasster Arten (Lücken), eine Ausdehnung des Anwendungszeitraums und/oder eine Reduzierung der Anzahl notwendiger Einzelanwendungen und – als Resultat für den Anwender – ökonomisch und ökologisch vorteilhaftere Unkrautbekämpfungssysteme.

Bespielsweise werden durch die erfundsgemäßen Kombinationen aus (A)+(B) synergistische Wirkungssteigerungen möglich, die weit und in unerwarteter Weise über die Wirkungen hinausgehen, die mit den Einzelwirkstoffen (A) und (B) erreicht werden.

Die genannte Formel (I) umfaßt alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere auch racemische Gemische, und – soweit Enantiomere möglich sind – das jeweils biologisch wirksame Enantiomere. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (I) sind Verbindungen der Formel (A1) und deren Salze.



worin R³ die in Formel (I) genannte Bedeutung hat und Me = Methyl ist, vorzugsweise die Verbindungen (A1.1) bis (A1.6)

- (A1.1) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Wasserstoff, und dessen Salze;

(A1.2) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(acetylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Methyl, und dessen Salze;

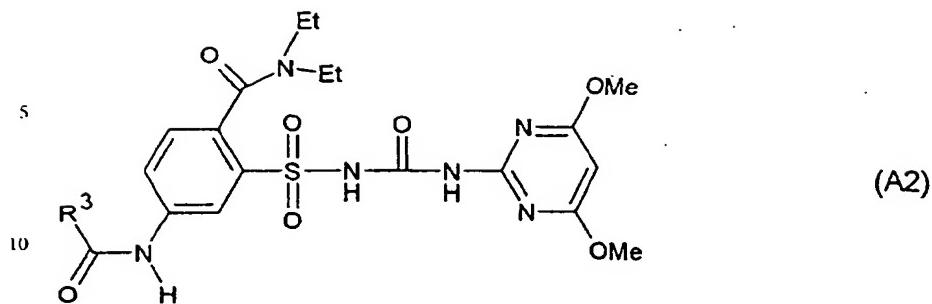
(A1.3) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(propionylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Ethyl, und dessen Salze;

(A1.4) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(isopropylcarbonylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Isopropyl, und dessen Salze;

(A1.5) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(clemethylaminocarbonyl)-5-(methoxycarbonylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Methoxy, und dessen Salze;

(A1.6) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(ethoxycarbonylamino)-benzolsulfonamid,
d. h. Formel (A1) mit R³ = Ethoxy, und dessen Salze:

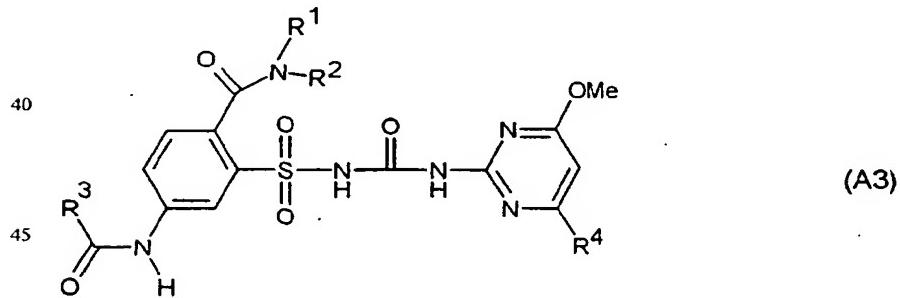
Weitere Beispiele für Wirkstoffe der Formel (I) sind Verbindungen der Körnel (A3) und der C1.



worin R³ wie in Formel (I) und Me = Methyl und Et = Ethyl bedeuten, vorzugsweise die Verbindungen (A2.1) bis (A2.6)

- (A2.1) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Wasserstoff, und dessen Salze;
- (A2.2) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(acetylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Methyl, und dessen Salze;
- (A2.3) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(propionylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Ethyl, und dessen Salze;
- (A2.4) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(isopropylcarbonylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Isopropyl, und dessen Salze;
- (A2.5) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(methoxycarbonylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Methoxy, und dessen Salze;
- (A2.6) N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(ethoxycarbonylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A2) mit R³ = Ethoxy, und dessen Salze;

Weitere Beispiele für Wirkstoffe der Formel (I) sind Verbindungen der Formel (A3) und deren Salze



worin R¹, R² und R³ wie in Formel (I) und Me = Methyl bedeuten und R⁴ = Methoxy, Chlor oder Methyl ist, vorzugsweise die Verbindungen (A3.1) bis (A3.6)

- (A3.1) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A3) mit R³ = Wasserstoff und R¹ = R² = Methyl, und dessen Salze;
- (A3.2) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(acetylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A3) mit R³ = Methyl und R¹ = R² = Methyl, und dessen Salze;
- (A3.3) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(methoxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A3) mit R³ = Methoxy und R¹ = R² = Methyl, und dessen Salze;
- (A3.4) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A3) mit R³ = Wasserstoff und R¹ = R² = Ethyl, und dessen Salze;
- (A3.5) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(acetylamino)-benzolsulfonamid,
- d. h. Formel (A3) mit R³ = Methyl und R¹ = R² = Ethyl, und dessen Salze;
- (A3.6) N-[N-(4-Methoxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(diethylaminocarbonyl)-5-(methoxycarbonyl)-benzolsulfonamid,

DE 198 36 725 A 1

d. h. Formel (A3) mit R³ = Methoxy und R¹ = R² = Ethyl, und dessen Salze.

Die genannten Herbizide der Formel (I) und deren Salze hemmen das Enzym Acetolactatsynthase (ALS) und damit die Proteinsynthese in Pflanzen. Die Aufwandmenge der Herbizide der Formel (I) kann in einem weiten Bereich variieren, beispielsweise zwischen 0,001 bis 0,5 kg AS/ha (AS/ha bedeutet dabei um im folgenden "Aktivsubstanz pro Hektar" = bezogen auf 100%igen Wirkstoff). Bei Anwendungen mit Aufwandmengen von 0,01 bis 0,1 kg AS/ha der Herbizide der Formel (I), vorzugsweise der Formeln (A1), (A2) oder (A3), insbesondere (A1), wird im Vor- und Nachauflaufverfahren ein relativ breites Spektrum an annuellen und perennierenden Unkräutern, Ungräsern sowie Cyperaceen bekämpft. Bei den erfindungsgenügenden Kombinationen liegen die Aufwandmengen in der Regel niedriger, z. B. im Bereich von 0,5 bis 120 g AS/ha, vorzugsweise 2 bis 80 g AS/ha. Die Wirkstoffe können in der Regel als wasserlösliches Spritzpulver (WP), wasserdispergierbares Granulat (WDG), wasseremulgierbares Granulat (WEG), Suspensionsemulsion (SE) oder Ölsuspensionskonzentrat (SC) formuliert werden.

5

Zur Anwendung der Wirkstoffe der Formel (I) oder deren Salzen in Pflanzenkulturen ist es je nach Pflanzenkultur zweckmäßig, ab bestimmter Aufwandmengen einen Safener zu applizieren, um Schäden an der Kulturpflanze zu reduzieren oder zu vermeiden. Beispiele für geeignete Safener sind solche, die in Kombination mit Sulfonylharnstoff-Herbiziden, vorzugsweise, Phenylsulfonylharnstoffen Safenerwirkung entfalten. Geeignete Safener sind aus WO-A-96/14747 und der dort zitierten Literatur bekannt.

10

Folgende Gruppen von Verbindungen sind beispielsweise als Safener für die oben erwähnten herbiziden Wirkstoffe (A) geeignet:

15

a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure (S1), vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-niethyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind,

20

b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind.

25

c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren (S1), vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol, d. h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen (siehe EP-A-174 562 und EP-A-346 620);

30

d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Verbindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der deutschen Patentanmeldung (WO-A-95/07897) beschrieben sind.

35

e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxyessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1-methyl-hex-1-yl)-ester (S2-1),

40

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-4-allyloxy-butylester (S2-3),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yester (S2-4),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäurecethylester (S2-5),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäuremethylester (S2-6),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäureallylester (S2-7),

45

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8),

(5-Chlor-8-chinolinoxy)-essigsäure-2-oxo-prop-1-yester (S2-9)

und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind.

50

f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-diethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxy)-malonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionester (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).

55

Die Wirkstoffe (A) sind, gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, zur Bekämpfung in einer Reihe von Pflanzenkulturen geeignet, beispielsweise wirtschaftlich bedeutende Kulturen wie Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Reis, Mais), Zuckerrübe, Zuckerrohr, Raps, Baumwolle und Soja. Von besonderem Interesse ist dabei die Anwendung in Getreide wie Weizen und Mais, insbesondere Mais. Für die Kombinationen (A)+(B) sind diese Kulturen ebenfalls bevorzugt. Für die Kombinationen (A)+(B3) sind vor allem gegenüber den Herbiziden (B3) tolerante Mutantenkulturen oder tolerante transgene Kulturen von besonderem Interesse, vorzugsweise Mais und Soja, insbesondere Mais, der gegenüber Glufosinate oder Glyphosate resistent ist, oder Sojakulturen, die gegen Imidazolinone resistent ist.

60

Als Kombinationspartner (B) kommen beispielsweise folgende Verbindungen der Untergruppen (B1) bis (B3) in Frage (die Bezeichnung der Herbizide erfolgt weitgehend mit dem "common name" nach der Referenzstelle "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997, abgekürzt "PM"):

65

(B1) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbizide mit Blatt- und Bodenwirkung, beispielsweise

(B1.1) aus der Gruppe der Acetanilide oder Chloracetanilide wie

- (B1.1.1) Alachlor (PM, S. 23–24), d. h. 2-Chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)-acetamid,
- (B1.1.2) Metolachlor (PM, S. 833–834), d. h. 2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)-acetamid,
- (B1.1.3) Acetochlor (PM, S. 10–12), d. h. 2-Chlor-N-(ethoxymethyl)-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-acetamid,
- (B1.1.4) Dimethenamid (PM, S. 409–410), d. h. 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methyl-ethyl)-acetamid,

(B1.2) aus der Gruppe der Triazine wie

- (B1.2.1) Atrazin (PM, S. 55–57), d. h. N-Ethyl-N'-isopropyl-6-chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.2.2) Simazin (PM, S. 1106–1108), d. h. 6-Chlor-N,N-diethyl-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.2.3) Cyanazine (PM, S. 280–283), d. h. 2-(4-Chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methyl-propionsäurenitril,
- (B1.2.4) Terbutylazin (PM, S. 1168–1170), d. h. N-Ethyl-N'-tert.-butyl-6-chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin,
- (B1.2.5) Metribuzin (PM, S. 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on,
- (B1.2.6) Isoxaflutole (PM, S. 737–739), d. h. (5-Cyclopropyll-4-isoxazolyl)[2-(methylsulfonyl)-4-(trifluormethyl)phenyl]methanon,
- (B1.2.7) Fluthiame (BAY FOE 5043) (PM, S. 82–83), d. h. 4'-Fluor-Nisopropyl-2-(5-trifluormethyl-1,3,4-thiadiazol-2-yloxy)-acetanilid,

(B1.3) aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe wie

- (B1.3.1) Nicosulfuron (PM, S. 877–879), d. h. 2-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-dimethylcarbamoyl-2-pyridylsulfonyl)-harnstoff und dessen Salze,
- (B1.3.1) Rimsulfuron (PM, S. 1095–1097), d. h. 1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-ethylsulfonyl-2-pyridylsulfonyl)-harnstoff und dessen Salze,
- (B1.3.3) Primisulfuron und Ester wie der Methylester (PM, S. 997–999), d. h. 2-[4,6-Bis(difluormethoxy)-pyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl]-benzoësäure bzw. -methylester und dessen Salze,
- (B1.4) aus der Gruppe mit unterschiedlichen Strukturtypen wie
- (B1.4.1) Pendimethalin (PM, S. 937–939), d. h. N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin,
- (B1.4.2) Sulcotrione (PM, S. 1124–1125), d. h. 2-(2-Chlor-4-mesylbenzoyl)-cyclohexan-1,3-dion,
- (B1.4.3) Dicamba (PM, S. 356–357), d. h. 3,6-Dichlor-o-anisasäure und deren Salze,

(B2) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen überwiegend dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbizide wie

(B2.1) aus der Gruppe der Wuchsstoffe vom Auxin-typ wie

- (B2.1.1) MCPA (PM, S. 767–769), d. h. (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-essigsäure und deren Salze und Ester,
- (B2.1.2) 2,4-D (PM, S. 323–327), d. h. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und deren Salze und Ester,

(B2.2) aus der Gruppe der Hydroxybenzonitrile (HBN) wie

- (B2.2.1) Bromoxynil (PM, S. 149–151), d. h. 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril,

(B2.3) aus der Gruppe mit unterschiedlichen Strukturtypen wie

- (B2.3.1) Bentazone (PM, S. 1064–1066), d. h. 3-Isopropyl-2,2-dioxo-1 H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on,
- (B2.3.2) Fluthiacet (PM, S. 606–608), d. h. [2-Chlor-4-fluor-5-[5,6,7,8-tetrahydro-3-oxo-1 H,3H-1,3,4-thiadiazolo[3,4-a]pyridazin-1 -ylidenamino]phenylthio]-essigsäure und vorzugsweise der Methylester,
- (B2.3.3) Pyridate (PM, S. 1064–1066), d. h. Thiokohlensäure-O-(6-Chlor-3-phenyl-pyridazin-4-yl)-S-(octyl)-diester,

(B2.4) aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe wie

- (B2.4.1) Halosulfuron (PM, S. 657–659), d. h. 3-Chlor-5-(46-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carbonsäure und deren Ester und Salze, vorzugsweise der Methylester,

- (B2.4.2) Thifensulfuron und dessen Ester, vorzugsweise der Methylester (PM, S. 1188–1190), d. h. 3-[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]sulfonyl]-2-thiophencarbonsäure bzw. -methylester und dessen Salze,

- (B2.4.3) Prosulfuron (PM, S. 1041–1043), d. h. 1-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-[2-(3,3,3-trifluorpropyl)-phenylsulfonyl]-harnstoff und dessen Salze,

- (B2.4.4) Amidosulfuron (PM, S. 37–38), d. h. 1-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-mesyl(methyl)sulfamoylharnstoff und dessen Salze,

- (B2.4.5) Iodosulfuron (proposed common name) und vorzugsweise der Methylester (vgl. WO 96/4 1537), d. h. 4-Iod-2-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-benzoësäure bzw. -methylester, bekannt aus. WO-A-92113845,

(B3) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbizide für den Einsatz im nichtselektiven Bereich oder in spezifisch toleranten Kulturen wie

(B3.1) Glufosinate (PM, S. 643–645), d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure und dessen Salze und Ester, beispielsweise

- (B3.1.1) Glufosinate-ammonium, das Monoammoniumsalz der Säureform,

(B3.2) Glyphosate (PM, S. 646–649), d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin und dessen Salze und Ester, beispielsweise

- (B3.2.1) Glyphosate-isopropylammonium.

(B3.3) Imidazolinone und deren Salze wie

DE 198 36 725 A 1

- (B3.3.1) Imazapyr und dessen Salze und Ester (PM, S. 697–699),
 (B3.3.2) Imazethapyr und dessen Salze und Ester (PM, S. 701–703),
 (B3.3.3) Imazamethabenz und dessen Salze und Ester (PM, S. 694–696),
 (B3.3.4) Imazamethabenz-methyl (PM, S. 694–696),
 (B3.3.5) Imazamox und dessen Salze und Ester (PM, S. 696–697),
 (B3.3.6) Imazaquin und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz (PM, S. 699–701).

5

Wenn die Kurzform des "common name" verwendet wird, so sind damit alle gängigen Derivate, wie die Ester und Salze umfaßt, insbesondere die handelsüblichen Form bzw. Formen. Bei Sulfonylharnstoffen sind mit Salzen auch die umfaßt, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms an der Sulfonamidgruppe durch ein Kation entstehen.

10

Bevorzugt sind Herbizid-Kombinationen aus ein oder mehreren Verbindungen (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe (B1) oder (B2) oder (B3).

Weiter bevorzugt sind Kombinationen von Verbindungen (A) mit einer oder mehreren Verbindungen (B) nach dem Schema:

10

(A) + (B1) + (B2), (A) + (B1) + (B3), (A) + (B2) + (B3) oder (A) + (B1) + (B2) + (B3)

15

Dabei sind auch solche Kombinationen erfundungsgemäß, denen noch ein oder mehrere weitere Wirkstoffe anderer Struktur [Wirkstoffe (C)] zugesetzt werden wie

20

(A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C) oder (A) + (B3) + (C),
 (A) + (B1) + (B2) + (C), (A) + (B1) + (B3) + (C), (A) + (B2) + (B3) + (C) oder
 (A) + (B1) + (B2) + (B3) + (C).

25

Für Kombinationen der letztgenannten Art mit drei oder mehr Wirkstoffen gelten die nachstehend insbesondere für erfundungsgemäße Zweierkombinationen erläuterten bevorzugten Bedingungen in erster Linie ebenfalls, sofern darin die erfundungsgemäßen Zwickerkombinationen enthalten sind und bezüglich der betreffenden Zwickerkombination.

25

Die Aufwandmengen der Herbizide (B) können von Herbizid zu Herbizid stark variieren. Als Richtgröße für bevorzugte Aufwandmengen können folgende Angaben gelten, wobei in den erfundungsgemäßen Kombinationen auch Mengen unterhalb der niedrigsten Menge sinnvoll sein können:

30

Zu Verbindungen (B1.1.1), (B1.1.2), (B1.1.3), (B1.1.4.), (B1.2.1), (B1.2.2), (B1.2.3), (B1.2.4.), (B1.2.5):

30

500–4000 g AS/ha im Vor- und Nachauflaufverfahren gegen Unkräuter und vornehmlich Ungräser,

30

Zu Verbindungen (B1.2.6):

30

75–150 g AS/ha im Vor- und Nachauflaufverfahren gegen Unkräuter und Ungräser,

30

Zu Verbindungen (B1.2.7):

30

100–600 g AS/ha im Vor- und Nachauflaufverfahren gegen Unkräuter und Ungräser,

30

Zu Verbindungen (B1.3):

30

5–60 g AS/ha im Vor- und Nachauflaufverfahren gegen Unkräuter und Ungräser; meist Blattwirkung, teilweise Bodenwirkung,

30

Zu Verbindungen (B1.4):

30

50–2500 g AS/ha gegen Unkräuter und Ungräser im Nachauflauf-, aber auch Voraufauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.1):

30

100–3000 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter und Cyperaceen im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.2):

30

50–1000 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.3.1):

30

500–2500 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.3.2):

30

300–1500 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.3.3):

30

2–10 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B2.4):

30

5–80 g AS/ha vorwiegend gegen Unkräuter im Nachauflaufverfahren,

30

Zu Verbindungen (B3.1) und (B3.2):

30

100–2000 g AS/ha in Plantagenkulturen und im Nichtkulturland zur Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern im Nachauflaufverfahren; außerdem in toleranten, transgenen Kulturen zur Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern im Nachauflaufverfahren;

30

Zu Verbindungen (B3.3):

30

100–200 g AS/ha in Plantagenkulturen und im Nichtkulturland zur Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern im Vor- und Nachauflaufverfahren; außerdem in toleranten, mutanten/transgenen Kulturen zur Bekämpfung von Ungräsern und Unkräutern im Vor- und Nachauflaufverfahren.

30

Bereiche für geeignete Mengenverhältnisse der Verbindungen (A) und (B) ergeben sich aus den genannten Aufwandmengen für die Einzelstoffe. In den erfundungsgemäßen Kombinationen können die Aufwandmengen in der Regel reduziert werden.

30

Bevorzugte Mengenbereiche (in g AS/ha) I Mischungsverhältnisse für die Kombinationen sind im folgenden aufgeführt:

30

(A) + (B1.1.1), (B1.1.2), (B1.1.3), (B1.1.4.), (B1.2.1), (B1.2.2), (B1.2.3), (B1.2.4.) oder

30

DE 198 36 725 A 1

- (B1.2.5): 10–100 + 100–3000 / 1 : 1 bis 1 : 300, bevorzugt 1 : 20 bis 1 : 80,
 (A) + (B1.2.6): 10–100 + 10–100 / 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5,
 (A) + (B1.2.7): 10–100 + 10–400 / 10 : 1 bis 1 : 40, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 20
 (A) + (B1.3): 10–100 + 1–50 / 100 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 50 : 1 bis 1 : 2,
 5 (A) + (B1.4): 10–100 + 10–1000 / 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 5,
 (A) + (B2.1): 10–100 + 10–2500 / 10 : 1 bis 1 : 250, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 100.
- (A) + (B2.2): 10–100 + 10–800 / 10 : 1 bis 1 : 80, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 50.
 (A) + (B2.3.1): 10–100 + 50–2000 / 2 : 1 bis 1 : 200, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 100,
 10 (A) + (B2.3.2): 10–100 + 50–1000 / 2 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 50,
 (A) + (B2.3.3): 10–100 + 0,5–10 / 200 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 50 : 1 bis 1 : 1, (A) + (B2.4): 10–100 + 1–80 / 100 : 1 bis 1 : 8, bevorzugt 50 : 1 bis 1 : 5.
 (A) + (B3.1): 10–100 + 20–1600 / 5 : 1 bis 1 : 160, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 80,
 (A) + (B3.2): 10–100 + 20–1600 / 5 : 1 bis 1 : 160, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 80,
 15 (A) + (B3.3): 10–100 + 20–150 / 5 : 1 bis 1 : 15, bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 10
- Von besonderem Interesse ist die Anwendung von herbiziden Mitteln mit einem Gehalt an folgenden Verbindungen (A) + (B):
 (A1.1) + (B1.1.1), (A1.1) + (B1.1.2), (A1.1) + (B1.1.3), (A1.1) + (B1.1.4),
 20 (A1.1) + (B1.2.1), (A1.1) + (B1.2.2), (A1.1) + (B1.2.3), (A1.1) + (B1.2.4),
 (A1.1) + (B1.2.5), (A1.1) + (B1.2.6), (A1.1) + (B1.2.7),
 (A1.1) + (B1.3.1), (A1.1) + (B1.3.2), (A1.1) + (B1.3.3),
 (A1.1) + (B1.4.1), (A1.1) + (B1.4.2), (A1.1) + (B1.4.3),
 (A1.1) + (B2.1.1), (A1.1) + (B2.1.2), (A1.1) + (B2.2.1), (A1.1) + (B2.3.1),
 25 (A1.1) + (B2.3.2), (A1.1) + (B2.3.3),
 (A1.1) + (B2.4.1), (A1.1) + (B2.4.2), (A1.1) + (B2.4.3), (A1.1) + (B2.4.4),
 (A1.1) + (B2.4.5),
 (A1.1) + (B3.1.1), (A1.1) + (B3.2.1), (A1.1) + (B3.1.1), (A1.1) + (B3.3.1),
 (A1.1) + (B3.3.2), (A1.1) + (B3.3.3), (A1.1) + (B3.3.4), (A1.1) + (B3.3.5) und
 30 (A1.1) + (B3.3.6),
- (A1.2) + (B1.1.1), (A1.2) + (B1.1.2), (A1.2) + (B1.1.3), (A1.2) + (B1.1.4),
 (A1.2) + (B1.2.1), (A1.2) + (B1.2.2), (A1.2) + (B1.2.3), (A1.2) + (B1.2.4),
 (A1.2) + (B1.2.5), (A1.2) + (B1.2.6), (A1.2) + (B1.2.7),
 35 (A1.2) + (B1.3.1), (A1.2) + (B1.3.2), (A1.2) + (B1.3.3),
 (A1.2) + (B1.4.1), (A1.2) + (B1.4.2), (A1.2) + (B1.4.3),
 (A1.2) + (B2.1.1), (A1.2) + (B2.1.2), (A1.2) + (B2.2.1), (A1.2) + (B2.3.1),
 (A1.2) + (B2.3.2), (A1.2) + (B2.3.3),
 (A1.2) + (B2.4.1), (A1.2) + (B2.4.2), (A1.2) + (B2.4.3), (A1.2) + (B2.4.4),
 40 (A1.2) + (B2.4.5),
 (A1.2) + (B3.1.1), (A1.2) + (B3.2.1), (A1.2) + (B3.1.1), (A1.2) + (B3.3.1),
 (A1.2) + (B3.3.2), (A1.2) + (B3.3.3), (A1.2) + (B3.3.4), (A1.2) + (B3.3.5) und
 (A1.2) + (B3.3.6),
- (A1.5) + (B1.1.1), (A1.5) + (B1.1.2), (A1.5) + (B1.1.3), (A1.5) + (B1.1.4),
 (A1.5) + (B1.2.1), (A1.5) + (B1.2.2), (A1.5) + (B1.2.3), (A1.5) + (B1.2.4),
 (A1.5) + (B1.2.5), (A1.5) + (B1.2.6), (A1.5) + (B1.2.7),
 (A1.5) + (B1.3.1), (A1.5) + (B1.3.2), (A1.5) + (B1.3.3),
 (A1.5) + (B1.4.1), (A1.5) + (B1.4.2), (A1.5) + (B1.4.3),
 45 (A1.5) + (B2.1.1), (A1.5) + (B2.1.2), (A1.5) + (B2.2.1), (A1.5) + (B2.3.1),
 (A1.5) + (B2.3.2), (A1.5) + (B2.3.3),
 (A1.5) + (B2.4.1), (A1.5) + (B2.4.2), (A1.5) + (B2.4.3), (A1.5) + (B2.4.4),
 (A1.5) + (B2.4.5),
 (A1.5) + (B3.1.1), (A1.5) + (B3.2.1), (A1.5) + (B3.1.1), (A1.5) + (B3.3.1),
 55 (A1.5) + (B3.3.2), (A1.5) + (B3.3.3), (A1.5) + (B3.3.4), (A1.5) + (B3.3.5) und
 (A1.5) + (B3.3.6),
- (A2.1) + (B1.1.1), (A2.1) + (B1.1.2), (A2.1) + (B1.1.3), (A2.1) + (B1.1.4),
 (A2.1) + (B1.2.1), (A2.1) + (B1.2.2), (A2.1) + (B1.2.3), (A2.1) + (B1.2.4),
 60 (A2.1) + (B1.2.5), (A2.1) + (B1.2.6), (A2.1) + (B1.2.7),
 (A2.1) + (B1.3.1), (A2.1) + (B1.3.2), (A2.1) + (B1.3.3),
 (A2.1) + (B1.4.1), (A2.1) + (B1.4.2), (A2.1) + (B1.4.3),
 (A2.1) + (B2.1.1), (A2.1) + (B2.1.2), (A2.1) + (B2.2.1), (A2.1) + (B2.3.1),
 (A2.1) + (B2.3.2), (A2.1) + (B2.3.3),
 65 (A2.1) + (B2.4.1), (A2.1) + (B2.4.2), (A2.1) + (B2.4.3), (A2.1) + (B2.4.4),
 (A2.1) + (B2.4.5),
 (A2.1) + (B3.1.1), (A2.1) + (B3.2.1), (A2.1) + (B3.1.1), (A2.1) + (B3.3.1),
 (A2.1) + (B3.3.2), (A2.1) + (B3.3.3), (A2.1) + (B3.3.4), (A2.1) + (B3.3.5) und

(A2.1) + (B3.3.6),

Dabei sind die obengenannten Aufwandsmengenbereiche und Mengenverhältnisse jeweils bevorzugt.

In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, eines der Verbindungen (A) mit mehreren Verbindungen (B) aus den Klassen (B1), (B2) und (B3) zu kombinieren.

Weiterhin können die erfundungsgemäßen Kombinationen zusammen mit anderen Wirkstoffen beispielsweise aus der Gruppe der Safener, Fungizide, Insektizide und Pflanzenwachstumsregulatoren oder aus der Gruppe der im Pflanzenschutz üblichen Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden.

Zusatzstoffe sind beispielweise Düngemittel und Farbstoffe.

Die erfundungsgemäßen Kombinationen (= herbiziden Mittel) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Bevorzugt ist die Anwendung im Nachauflaufverfahren oder im frühen Nachsaat-Vorauflaufverfahren.

15 In einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfundungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z. B. Avena spp., Alopecurus spp., Brachiaria spp., Digitaria spp., Lolium spp., Echinochloa spp., Panicum spp., Phalaris spp., Poa spp., Setaria spp. sowie Cyperusarten aus der annuellen Gruppe und auf Seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z. B. Abutilon spp., Amaranthus spp., Chenopodium spp., Chrysanthemum spp., Galium spp., Ipomoea spp., Kochia spp., Lamium spp., Matricaria spp., Pharbitis spp., Polygonum spp., Sida spp., Sinapis spp., Solanum spp., Stellaria spp., Veronica spp. und Viola spp., Xanthium spp., auf der annuellen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

Werden die erfundungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Die erfundungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich durch eine schnell einsetzende und lang andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfundungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen Dosierungen von Verbindungen (A) und (B) so gering eingestellt werden kann, daß ihre Bodenwirkung optimal niedrig ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfundungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.

Bei der gemeinsamen Anwendung von Herbiziden des Typs (A)+(B) treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelherbizide. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungrasen, einen schnelleren Einsatz der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Einsatz der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen, wie Stickstoff oder Ölsäure, und deren Eintrag in den Boden reduziert. Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertrroffen.

Obgleich die erfundungsgemäßen Kombinationen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden die Kulturpflanze nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.

Darüberhinaus weisen die erfundungsgemäßen Mittel teilweise hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei den Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z. B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauung eingesetzt werden. Des Weiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Mittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen in bekannten Pflanzenkulturen oder noch zu entwickelnden toleranten oder gentechnisch veränderten Kulturpflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, neben den Resistenzen gegenüber den erfundungsgemäßen Mitteln beispielsweise durch Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- 5 - gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- 10 - transgene Kulturpflanzen, welche Resistenzen gegen andere Herbizide aufweisen, beispielsweise gegen Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659),
- 15 - transgene Kulturpflanzen, mit der Fähigkeit *Bacillus thuringiensis*-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- 20 - transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91113972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z. B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423–431.

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum cincn DNA-Molcküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219–3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846–850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95–106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d. h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen. So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide des Typs (A) mit einem oder mehreren Herbiziden des Typs (B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der neuen Kombinationen aus Verbindungen (A)+(B) zur Bekämpfung von Schadpflanzen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der zwei Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Zusatzstoffen und/oder üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemischphysikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wässrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; von Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N. Y. Marsden, "Solventa Guide", 2nd Ed., Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

DE 198 36 725 A 1

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fetalkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutynaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fetalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und/oder B, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind: In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z. B. 5 bis 80 Gew.-%, betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff.

Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmern und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

Beispielsweise ist bekannt, daß die Wirkung von Glufosinate-ammonium (A1.2) ebenso wie die seines L-Enantiomeren durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden kann, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Alkylpolyglykolethersulfate, die beispielsweise 10 bis 18 C-Atomen enthalten und in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalz verwendet werden, wie C₁₂/C₁₄ Fetalkohol-diglykolethersulfat-Natrium (Genapol LRO, Hoechst); siehe EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 232 (1988). Weiterhin ist bekannt, daß Alkylpolyglykolethersulfate auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet ist; siehe EP-A-0502014.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensanien oder die Anbaufläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden. Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfundungsgemäßen Kombination an Wirkstoffen (A) und (B) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während ein Tankmix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfsmitteln ergeben kann.

A. Formulierungsbeispiele allgemeiner Art

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemisches und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemisches, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirk-

stoff/Wirksstoffgemischs mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

5 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs,

10 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,

5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat,

10 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und

7 Gew.-Teile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs,

15 5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,

17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und

20 50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlzmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele

25

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Töpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von konzentrierten wässrigen Lösungen, benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten Mittel werden dann als wässrige Lösung, Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Aufaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu un behandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfundungsgemäßen Mittel eine gute herbizide Voraufwirkksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

Bonitur und Bewertung der synergistischen Herbizidwirkungen:

Die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen wurde anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte nach einer Prozentskala (100% Wirkung = alle Pflanzen abgestorben; 50% Wirkung = 50% der Pflanzen und grünen Pflanzenteile abgestorben; 0% Wirkung = keine erkennbare Wirkung = wie Kontrollparzelle. Die Boniturwerte von jeweils 4 Parzellen wurden gemittelt.

Bei der Anwendung der erfundungsgemäßen Kombinationen werden häufig herbizide Wirkungen an einer Schadpflanzenspezies beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen der enthaltenen Herbizide bei alleiniger Applikation übertreffen. Alternativ ist kann in manchen Fällen beobachtet werden, daß eine geringere Aufwandmenge für die Herbizid-Kombination benötigt wird, um im Vergleich zu den Einzelpräparaten dieselbe Wirkung bei einer Schadpflanzenspezies zu erzielen. Derartige Wirkungssteigerungen bzw. Effektivitätssteigerungen oder Einsparungen an Aufwandmenge sind ein starker Hinweis auf synergistische Wirkung.

Wenn die beobachteten Wirkungswerte bereits die formale Summe der Werte zu den Versuchen mit Einzelapplikationen übertreffen, dann übertreffen sie den Erwartungswert nach Colby ebenfalls, der sich nach folgender Formel errechnet und ebenfalls als Hinweis auf Synergismus angesehen wird (vgl. S. R. Collby; in Weeds 15 (1967) S. 20 bis 22):

$$E = A+B-(A \cdot B/100)$$

55 Dabei bedeuten: A, B = Wirkung der Wirkstoffe A bzw. in % bei a bzw. b g AS/ha; E = Erwartungswert in % bei a+b g AS/ha.

Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby liegen.

60

2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Töpfen in sandigem Lehm Boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Wasserversorgung) angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreibleattstadium mit den erfundungsgemäßen Mitteln behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfundungsgemäßen Mittel werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu un behandelten Kontrollen boni-

DE 198 36 725 A 1

tiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachlauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbicide übertreffen. Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) liegen. 5

3. Herbicide Wirkung und Kulturpflanzenverträglichkeit (Feldversuche)

Kulturpflanzen wurden im Freiland auf Parzellen unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen, wobei Samen oder Rhizomstücke von typischen Schadpflanzen ausgelegt worden waren bzw. die natürliche Verunkrautung genutzt wurde. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln erfolgte nach dem Auflaufen der Schadpflanzen und der Kulturpflanzen in der Regel im 2 bis 4-Blattstadium; teilweise (wie angegeben) erfolgte die Applikation einzelner Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen preemergent (vgl. Beispiel 1) oder als Sequenzbehandlung teilweise preemergent und/oder postemergent. 10

Nach der Anwendung, z. B. 2, 4, 6 und 8 Wochen nach Applikation die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen boniert (vgl. Bonitur in Beispiel 1). Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Feldversuch eine synergistische herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf. Der Vergleich zeigte, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen meist mehr, teilweise erheblich mehr herbizide Wirkung aufweisen als die Summe der Wirkungen der Einzelherbizide und weist deshalb auf einen Synergismus hin. Außerdem lagen die Wirkungen in wesentlichen Abschnitten des Boniturzeitraums über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) und weisen deshalb ebenfalls auf einen Synergismus hin. Die Kulturpflanzen dagegen wurden infolge der Behandlungen mit den herbiziden Mitteln nicht oder nur unwesentlich geschädigt. 15 20

Spezielle Versuchsbeispiele

25

In den nachfolgenden Tabellen sind teilweise Erwartungswerte nach Colby angegeben; siche jeweils Erwartungswerte E in Klammern (E = ...).

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Herbizide Wirkung und Selektivitat in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Ipomoea purpurea	Schädigung ²⁾ (%) an Mais
(A1.1) ^s	45	78	0
	60	88	2
	75	90	4
(B1.2.1)	1000	70	0
	2000	85	0
	3000	90	0
(A1.1) ^s + (B1.2.1)	75 + 1000	98 (E=93)	0

Abkürzung zu Tabelle 1:

³⁵ ¹⁾ = Applikation jeweils postemergent, ²⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

40 (A1.1)^s = N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid in Kombination mit dem Safener (S1-9),

45 (S-9) = 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester

(B1.2.1) = Atrazin

50

55

60

65

DE 198 36 725 A 1

Tabelle 2

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%)		Schädigung ²⁾ (%) an Mais
		ABUTH	PHBPU	
(A1.1)	35 (po)	88	45	0
(B1.1.2) + (B1.2.1)	1120 + 1120 (pe)	43	5	0
(A1.1) + (B1.1.2)+ (B1.2.1)	(1120 + 1120)(pe) + 35 (po)	98 (E=93)	92 (E=50)	2

Abkürzung zu Tabelle 2:

¹⁾ = Applikation jeweils postemergent, ²⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

(pe) = preemergent appliziert, (po) = postemergent appliziert

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.1) = N-[N-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-2-(dimethylaminocarbonyl)-5-(formylamino)-benzolsulfonamid

(B1.2.1) = Atrazin

(B1.1.2) = Metolachlor

ABUTH = Abutilon theophrasti

PHBPU = Pharbitis purpurea

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 3

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%)		Schädigung ²⁾ (%) an Mais
		IPMPU	SIDSP	
(A1.1)	15	43	0	0
	30	67	20	0
	45	70	30	1
	60	83	50	6
(B2.2.1)	300	53	70	0
(A1.1) + (B2.2.1)	30 + 300	87 (E=85)	80 (E=76)	3

Tabelle 4

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ³⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ⁴⁾ (%)		Schädigung ⁴⁾ (%) an Mais
		CHEAL	POLCO	
(A1.1)	30	58	20	0
	45	69	30	0
	60	85	30	0
(B2.2.1)	300	75	45	0
(A1.1) + (B2.2.1)	45 + 300	98 (E=92)	80	0

Abkürzung zu Tabellen 3 und 4, siehe Tabelle 2 und zusätzlich:

^{1), 3)} = Applikation jeweils postemergent²⁾ = Bonitur 6 Wochen nach Applikation⁴⁾ = Bonitur 40 Tage nach Applikation

(B2.2.1) = Bromoxynil

CHEAL = Chenopodium album

POLCO = Polygonum convolvulus

Tabelle 5

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen SIDSP	Schädigung ²⁾ (%) an Mais
(A1.1)	15	0	0
	30	20	0
	45	30	1
	60	50	6
(B2.3.3)	900	10	0
(A1.1) + (B2.3.3)	30 + 900	80	2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Abkürzungen zu Tabelle 5, siehe Tabelle 2 und zusätzlich:

¹⁾ = Applikation jeweils postemergent; ²⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

(B2.3.3) = Pyridate

SIDSP = Sida spinosa

Tabelle 6

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen AGRRE	Schädigung ²⁾ (%) an Mais
(A1.1) ^s	30	0	0
	45	0	0
	60	5	5
(B2.4.5)	2,5	0	10
	5	10	20
	7,5	10	30
(A1.1) ^s + (B2.4.5)	30 + 2,5 30 + 5	85 90	0 7

45

50

55

65

Abkürzungen zu Tabelle 6, siehe Tabelle 1 und zusätzlich:

(B2.4.5) = Iodosulfuron-methyl

AGRRE = Agropyron repens

DE 198 36 725 A 1

Tabelle 7

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen AMASP	Schädigung ²⁾ (%) an Mais
(A1.1)	15	0	0
	30	38	0
	45	60	1
	60	70	6
(B2.4.5)	2,5	36	1
	5	75	1
(A1.1) +	15 + 2,5	78	2
(B2.4.5)	15 + 5	85	5

Abkürzungen zu Tabelle 7, siehe Tabellen 2 und 6 und zusätzlich:

AMASP = Amaranthus spinosus

Tabelle 8

Herbizide Wirkung

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) gegen Avena sterilis	Chrysanthemum coronarium
(A1.1)	60	83	20
(B3.1.1)	270	10	10
	450	30	25
(A1.1) + (B3.1.1)	60 + 270	94	83

Abkürzungen zu Tabelle 8:

1) = Applikation jeweils postemergent; 2) = Bonitur 46 Tage nach Applikation

(A1.1) = siehe Tabelle 2

(B3.1.1) = Glufosinate-monoammoniumsalz

Tabelle 9

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) ECHCG	Herbizide Wirkung ²⁾ (%) CHEAL	Schädigung ²⁾ (%) an Mais
(A1.1)	120	65	65	10
	60	35	40	10
	30	5	25	10
	15	0	5	10
(B1.3.1)	60	89	90	0
	30	88	65	0
	15	88	55	0
(A1.1) + (B1.3.1)	30 + 30 15 + 30 30 + 15	90 99 97	90 (E=73) 88 80 (E=66)	10 10 15
(B1.1.2)	2000	55	0	0
	1000	45	0	0
	500	40	0	0
(A1.1) + (B1.1.2)	30 + 1000	98	90	15
	15 + 1000	98	90	5
	30 + 500	93	83	10

Abkürzungen zu Tabellen 9:

¹⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation²⁾ = postemergent appliziert

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.1) = s. Tab. 2

(B1.1.2) = Metolachlor

(B1.3.1) = Nicosulfuron

CHEAL = Chenopodium album

ECHCG = Echinochloa crus-galli

Tabelle 10

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%)			Schädigung ²⁾ (%) an Mais
		ECHCG	SOLNI	XANOR	
(A1.1)	120	65	90	60	10
	60	35	90	60	10
	30	5	83	55	10
	15	0	65	45	10
(B1.3.2)	12	97	60	-	0
	6	93	45	-	0
	3	93	35	-	0
(A1.1) + (B1.3.2)	30 + 6	99	98 (E=91)	-	15
	15 + 6	99	97 (E=81)	-	15
	30 + 3	99	98 (E=89)	-	15
(B2.4.1)	2000	65	-	10	0
	1000	65	-	0	8
	500	65	-	0	8
(A1.1) + (B2.4.1)	30 + 1000	83	-	60	15
	15 + 1000	85	-	60	5
	30 + 500	80	-	70	10

Abkürzungen zu Tabelle 10:

¹⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation ²⁾ = postemergent appliziert

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.1) = s. Tab. 2

(B1.3.2) = Rimsulfuron

(B2.4.1) = Pendimethalin

ECHCG = Echinochloa crus-galli

XANOR = Xanthium orientalis

Tabelle 12

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%)		Schädigung ²⁾ (%) an Mais
		ECHCG	SETVI	
(A1.1)	120	65	89	10
	60	35	83	10
	30	5	75	10
	15	0	55	10
(B1.2.1)	2000	78	10	10
	1000	35	0	0
	500	20	0	0
(A1.1) +	30 + 1000	85	90	0
(B1.2.1)	15 + 1000	80	85	0
	30 + 500	75	83	0
(B1.4.2)	600	97	90	0
	300	83	40	0
	150	80	20	0
(A1.1) +	30 + 300	93	99 (E=80)	0
	15 + 300	90	97	0
	30 + 150	88	98	0

Abkürzungen zu Tabelle 12:

¹⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation²⁾ = postemergent appliziert

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.1) = s. Tab. 2

(B1.2.1) = Atrazin

(B1.4.2) = Sulcotrione

ECHCG = Echinochloa crus-galli

SETVI = Setaria viridis

DE 198 36 725 A 1

Tabelle 13

Herbizide Wirkung und Selektivität in Mais

Wirkstoff(e)	Dosis ¹⁾ g AS/ha	Herbizide Wirkung ²⁾ (%)		Schädigung ²⁾ (%) an Mais
		ECHCG	POLCO	
(A1.1)	120	65	89	10
	60	35	83	10
	30	5	75	10
	15	0	55	10
(B3.2.1)	1000	98	82	-
	500	83	78	
	250	73	55	
(A1.1) + (B3.2.1)	30 + 500 15 + 250 15 + 250	100 100 100	93 83 78	-
(B1.3.3)	40	5	68	15
	20	3	63	0
	10	0	60	0
(A1.1) + (B1.3.3)	30 + 20	55	90	0
	15 + 20	50	80	0
	30 + 10	45	88	5
(B1.2.5)	200	89	80	25
	100	75	65	20
	50	5	45	15
(A1.1) + (B1.2.5)	30 + 100	92	93	0
	15 + 100	95	90	0
	30 + 50	83	75	0

Abkürzungen zu Tabelle 13:

¹⁾ = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

²⁾ = postemergent appliziert

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (= 100% Wirkstoff) pro Hektar

(A1.1) = s. Tab. 2

(B3.2.1) = Glyphosate-isopropylammonium

(B1.3.3) = Primisulfuron

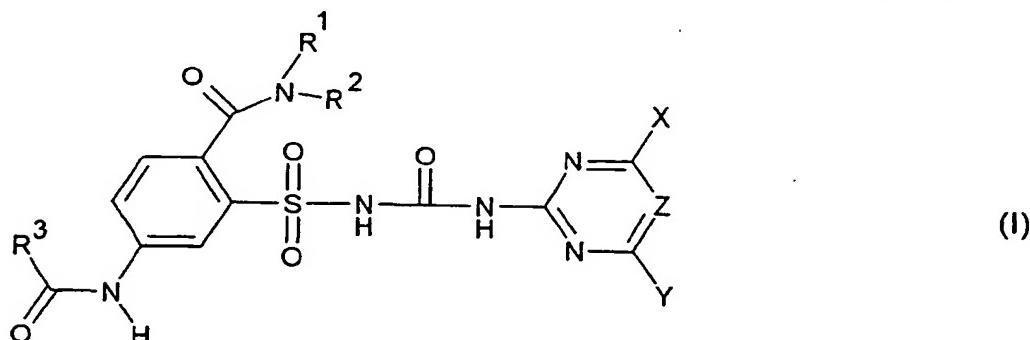
(B1.2.5) = Metribuzin

ECHCG = Echinochloa crus-galli

POLCO = Polygonum convolvulus

Patentansprüche

1. Herbizid-Kombinationen mit einem wirksamen Gehalt an Komponenten (A) und (B), wobei (A) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der Verbindungen der Formel (I) oder deren Salzen



worin

R¹ Wasserstoff oder (C₁-C₄)Alkyl

R^2 Wasserstoff oder $(C_1-C_4)Alkyl$.

R^3 H, (C_1 - C_4)Alkyl, (C_1 - C_4)Alkoxy, (C_2 - C_4)Alkenoxy, (C_2 - C_4)Alkinoxy, (C_3 - C_6)Cycloalkyl, wobei jeder der 5 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C_1 - C_4)Alkoxy und (C_1 - C_4)Alkylsulfonyl substituiert ist,
einer der Reste X und Y Halogen, (C_1 - C_4)Alkyl, (C_1 - C_4)Alkoxy, (C_1 - C_4)Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1 - C_4)Alkoxy und (C_1 - C_4)Alkylthio substituiert ist,
und der andere der Reste X und Y (C_1 - C_4)Alkyl, (C_1 - C_4)Alkoxy oder (C_1 - C_4)Alkylthio, wobei jeder der drei letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1 - C_4)Alkoxy und (C_1 - C_4)Alkylthio substituiert ist, und

Z CH oder N bedeuten,

und

- (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
(B1) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen
wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung,
(B2) selektiv in Getreide und einigen dikotylen Kulturen gegen überwiegend dikotyle Schadpflanzen
wirksamen Herbiziden und
(B3) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden für den Einsatz im nichtselektiven Bereich oder in spezifisch toleranten Kulturen bedeutet

2. Herbizid-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe

(B1.1.1) Alachlor, (B1.1.2) Metolachlor, (B1.1.3) Acetochlor, (B1.1.4) Dimethenamid

(B1.1) Methionil, (B1.1.2) Metolachlor, (B1.1.3) Acetochlor, (B1.1.4) Dimethoate, (B1.2.1) Atrazin, (B1.2.2) Simazin, (B1.2.3) Cyanazine, (B1.2.4) Terbutylazine

(B1.2.6) Nicosulfuron, (B1.2.8) Isoxynitole, (B1.2.7) Fluthiamide, (B1.3.1) Nicosulfuron (B1.3.2) Rimsulfuron, (B1.3.3) Primisulfuron

(B1.3.1) Nicotinamide (B1.3.2) Rhizostatin, (B1.3.3) Primisulfuron
(B1.4.1) Pendimethalin, (B1.4.2) Sulcotriione, (B1.4.3) Dicamba

(B1.1.1) Pendimethalin; (B1.4.2) (B2.1.1) MCPA; (B2.1.2) 2,4-D

(B2.1.1) MERA, (B2.2.1) Bromoxynil

(B2.2.1) Bromoxynil, (B2.3.1) Bentazon, (B2.3.2) Fluthiacet, (B2.3.3) Pyridate

(B2.3.1) Bentazon, (B2.3.2) Fluthiacet, (B2.3.3) Pyridate, (B2.4.1) Halosulfuron, (B2.4.2) Thifensulfuron, (B2.4.3) P

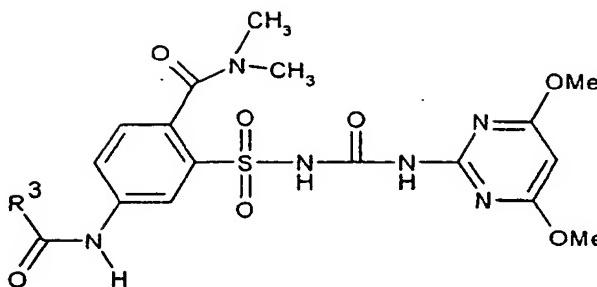
(B2.4.1) Halosulfuron; (B2.4.2) Thifensulfuron, (B2.4.3) Prosulfuron, (B2.4.4) Amidosulfuron, (B2.4.5) Iodosulfuron

(B2.4.4) Amidosulfuron, (B2.4.5) Iodosulfuron,
(B3.1) Glufosinate, (B3.2) Glufosinate, (B3.2.1)

(B3.3.3) Imazamethabenz, (B3.3.4) Imazamethabenz-methyl, (B3.3.5) Imazamox und
(B3.2.6) Imazapic.

(B3.3.6) Imazaquin enthält.

3. Herbizid-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) eine oder mehrere Verbindungen der Formel (A1) oder deren Salze,



(A1)

worin R³ die in Formel (I) genannte Bedeutung hat und Me = Methyl ist, enthalten ist.

4. Herbizid-Kombinationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe enthaltend Pflanzenschutzmittelwirkstoffe anderer Art, im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel enthalten.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen dadurch gekennzeichnet, daß man die Herbizide der Herbizid-Kombination, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gemeinsam oder getrennt im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.
6. Verfahren nach Anspruch 5 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen.
7. Verfahren nach Anspruch 6 zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Mais.
8. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 4 definierten Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen.